

中等专业学校教学用书



玻璃工艺学

“玻璃工艺学”教材选编小组选编

中国工业出版社

本书是根据中等专业学校玻璃工艺学教学大纲而编写的，可作为中等专业学校硅酸盐工艺专业玻璃专门化的教学用书。

书中扼要而系统地介绍了玻璃的物理化学性质、玻璃生产的工艺原理（包括原料处理、玻璃的熔制、玻璃的成型与加工等），之后又分别将几种常用的玻璃如：平板玻璃、安全玻璃、瓶罐玻璃、管玻璃、实验室玻璃以及玻璃纤维、玻璃网等的生产工艺过程作了较全面的介绍。此外还介绍了光学玻璃以及某些特种玻璃如：感光玻璃、微晶玻璃、防辐射玻璃等的基本知识。

玻璃工艺学

“玻璃工艺学”教材选编小组选编

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本787×1092 1/16·印张15 1/4·字数357,000
1961年9月北京第一版·1961年9月北京第一次印刷
印数0001—1,037·定价（9-4）1.50元
统一书号：15165·816（建工-74）

序 言

为了提高教学质量，我們在建筑工程部的指示下，由淄博建筑材料工业专科学校、上海建筑材料工业专科学校、沈阳建筑工业专科学校、洛阳建筑材料工业专科学校、南京建筑工程学校及陕西建筑工程学校等六校共同組成了中等专业学校硅酸盐工艺专业教材选編小組；并在淄博建筑材料工业学校党委的领导下于三月下旬着手选編玻璃工艺学的教材。

我們以1959年7月建筑工程部在苏州會議上所拟定的中等专业学校硅酸盐工艺专业教学计划和1960年3月淄博、上海、沈阳及洛阳等四个建筑材料工业专科学校所制定的玻璃工艺学（四年制）教学大綱为依据而进行选編工作：按照大綱的系統和要求开始蒐集有关資料。我們参閱了苏联И.И.基泰戈罗德斯基（И.И.Китайгородский）等所著之“玻璃工艺学”以及上海建筑材料工业专科学校、华东化工学院、上海輕工业学校、大連玻璃厂紅专学校等兄弟学校的玻璃工艺学讲义和其他所需的参考資料与小冊子。

选編过程中，我們采取分工負責、集体編写、定期討論以及重点修改等方式，力求避免不必要的重复，同时使內容重点突出，符合大綱要求等原則来进行工作。教材中选用了И.И.基泰戈罗德斯基等著“玻璃工艺学”（上册）的某些章节，然而大多数的篇、章、节的次序編排和內容的深淺程度等均是按大綱編写的。经过近一个半月的時間完成了本教材的編写工作。

由于時間短促，人力有限，工作量較大和我們經驗不多，书中不足和錯誤之处在所难免，希各校教师和讀者們多予批評指正，以便今后进一步修訂。

編 者 1961年5月

目 录

导言	6	第一节 概述	73
第一篇 玻璃的物理化学		第二节 玻璃熔制过程的五个阶段	74
第一章 物质的玻璃态与玻璃的结构	10	第三节 玻璃熔制过程中的变化	74
第一节 物质的玻璃体状态	10	第七章 玻璃的熔制	84
第二节 玻璃的结构	10	第一节 影响玻璃熔制的工艺因素	84
第二章 玻璃液 的性质	13	第二节 玻璃熔制中电热的应用	88
第一节 玻璃的粘度	13	第八章 玻璃的缺陷	91
第二节 玻璃的结晶性能	18	第一节 玻璃缺陷的分类	91
第三节 熔融玻璃的表面张力	23	第二节 气体夹杂物	91
第三章 玻璃的物理化学性质	26	第三节 玻璃态夹杂物	93
第一节 玻璃的化学稳定性	26	第四节 结晶态夹杂物	95
第二节 玻璃的密度和机械性质	30	第九章 玻璃的成型	98
第三节 玻璃的热学性质	32	第一节 玻璃成型的理论基础	98
第四节 玻璃的电学性质	35	第二节 成型方法	103
第五节 玻璃的光学性质	37	第十章 玻璃的热处理	125
第二篇 玻璃生产及工艺学原理		第一节 热处理的意义	125
第四章 玻璃的成分与原料	41	第二节 退火原理	125
第一节 玻璃的成分及其作用	41	第三节 钢化原理	131
第二节 玻璃成分的选择原则	42	第十一章 玻璃的冷加工	132
第三节 各种玻璃典型成分介绍	43	第一节 玻璃研磨和抛光过程的机理	132
第四节 玻璃原料	49	第二节 磨料	134
第五节 玻璃原料的选择	58	第三节 主要工艺因素对玻璃研磨过程的影响	141
第五章 玻璃原料的加工处理与配合料制备	59	第四节 主要工艺因素对玻璃抛光过程的影响	144
第一节 原料的管理和储藏	59	第五节 平板玻璃研磨和抛光机	146
第二节 原料的加工	59	第十二章 玻璃表面的化学处理	150
第三节 原料的除铁	63	第一节 玻璃的蚀刻理论与实践	150
第四节 粉料加水	65	第二节 玻璃化学处理方法	151
第五节 粉料称量与配合	65	第三节 玻璃印花	155
第六节 配合料的贮存和运输	67	第四节 玻璃表面镀金属	156
第七节 粉料及配合料的质量检查	67	第三篇 玻璃的生产工艺	
第八节 配合料制块及磁选	68	第一部分 建筑玻璃的制造工艺	161
第九节 配料时考虑的因素及配料计算	68	第十三章 平板玻璃的生产	161
第六章 玻璃熔制的理论基础	73	第一节 概述	161
		第二节 有槽引上法	162

第三节	无磷引上法	171	第十八章	管玻璃的生产工艺	207
第十四章	安全玻璃的生产	174	第一节	概述	207
第一节	钢化玻璃的生产	174	第二节	管玻璃的化学组成	202
第二节	夹层玻璃的生产	177	第三节	玻璃管的生产	203
第十五章	其他玻璃的生产	180	第十九章	玻璃纤维及玻璃钢的生产	
第一节	泡沫玻璃的生产	180	工艺	205	
第二节	玻璃砖的生产	182	第一节	概述	205
第二部分	其他工业玻璃的生产	185	第二节	玻璃纤维的分类、化学成分、	
第十六章	瓶罐玻璃的生产	185	性质和用途	206	
第一节	概述	185	第三节	连续玻璃纤维的制造	210
第二节	瓶罐玻璃的成分	185	第四节	玻璃棉的制造方法(喷吹法和	
第三节	瓶罐玻璃的生产工艺	186	离心法)	214	
第十七章	实验室玻璃	194	第五节	玻璃纤维的增强塑料(玻璃钢)	216
第一节	概述	194	第二十章	光学玻璃和特种玻璃介绍	237
第二节	化学仪器玻璃	194	第一节	光学玻璃	237
第三节	耐热(热稳定)玻璃	198	第二节	特种玻璃	236

导 言

玻璃在人类的生产上和生活中起着重要的作用。

在工业与民用建筑上，广泛地使用着大量的窗玻璃，以满足人们对建筑物内采光的要求。

空心玻璃砌块、面砖和饰面板可用来建筑和装饰公共建筑物。

农业上，特别是在寒冷的地带，为了使暖室内的植物经受阳光的照射而迅速的生长，也要求使用更多数量的平板玻璃。

交通运输业中，如汽车、飞机、火车、轮船上须安装磨光玻璃或钢化玻璃和夹层玻璃。在某些场合下还大量应用各种有色信号灯及特殊设备，假如没有信号玻璃的生产，交通运输便将变得混乱，容易发生故障。

学校、工厂和科学研究机关常需要进行化学分析，因此各种不同类型的化学仪器玻璃是必不可少的。

在日常生活中，日用玻璃器皿的需要量是很大的。随着人们生活水平的日益提高，对玻璃器皿的数量和质量将提出越来越高的要求。

在不少科学技术部门应用着光学仪器，如显微镜、望远镜、照象机等。大家都知道，光学仪器是以光学系统作为基础，而它是以玻璃所制成的各种光学零件集合而成的。同时光学玻璃在国防上也占有极重要的地位。

苏联首创的建筑绝缘材料——泡沫玻璃，具有独特的综合性能。它比水轻，具有与建筑用砖同样的机械性能，导热系数低，并有足够的化学稳定性。这些性质就决定了它很快的被用为良好的有效绝热材料。

近代照明技术、无线电技术、X射线技术、电视等都要使用特殊性质的真空玻璃。

原子核物理学的飞跃发展要求创造出特种玻璃，如吸收快、慢中子的玻璃、防辐射玻璃等。

电机工业的发展，要求创造出新的绝缘材料。用玻璃纤维做成的绝缘材料，不仅使电机寿命大大延长，同时电机的体积也因此而缩小。

玻璃纤维增强塑料，可以在某些场合下代替钢材制成各种型材和管道，其强度不低于优质钢，而重量比钢材轻得多。

近代火箭技术中需要耐热性非常优良的玻璃。高强度微晶玻璃被用作雷达天线保护罩。

从上述可知，玻璃的应用范围是越来越广，所起的作用也越来越大了，它不仅与国民经济各部门及人们日常生活有着密切的联系，同时也和尖端科学技术有着不可分割的联系。

玻璃的分类

玻璃制品种类很多，为了方便起见，人们常常将它们分为若干种类。分类的方法很

多，茲介紹兩種如下：

1. 茨什麥爾分類法

德國茨什麥爾將玻璃分為十類：

第一類：石英玻璃，主要特點是具有優良的性能，製造時須有很高的熔製溫度和特殊的熔製方法。

第二類：平板玻璃，主要特點是耐大氣中水分與二氧化碳之侵蝕，產量較大，成本較低。

第三類：瓶罐玻璃，主要特點是耐壓強度與化學穩定性較高，產量較大，成本較低。

第四類：晶質玻璃，主要特點是具有明顯的顏色，美麗的光澤，對透光度和折射率要求較高。

第五類：化學玻璃，它必須具有高度化學穩定性和熱穩定性。

第六類：光學玻璃，為了符合各種光學儀器的要求而製造出各種不同成分的玻璃，它們具有一定的光學常數。

第七類和第八類：金屬上的琺瑯和陶瓷上的釉，這些都是玻璃態的物質。

第九類：有色玻璃，它用各種不同着色劑製成，具有不同的顏色。

第十類：不透明玻璃，實際上此種玻璃已不是玻璃態了，如乳白玻璃，微晶玻璃等。

2. 蘇聯科學院的分類法

蘇聯科學院對玻璃製品作如下分類：

第一類：平板玻璃，內分二組：

第一組：拉製及吹製的平板玻璃；

第二組：軋製的平板玻璃；

第二類：空心玻璃，內分六組：

第一組：器皿玻璃；

第二組：瓶罐玻璃；

第三組：包裝用器皿玻璃；

第四組：照明用玻璃；

第五組：電真空玻璃；

第六組：工業用空心玻璃包括化學儀器玻璃；

第三類：塊玻璃，內分四組：

第一組：建築玻璃如玻璃瓦和空心玻璃磚等；

第二組：服飾用玻璃，如玻璃鈕扣和人造寶石等；

第三組：工業用玻璃，如絕緣玻璃和防護玻璃等；

第四組：光學工業用玻璃，如聚光鏡片和反射鏡片等。

第四類：纖維狀及多孔狀玻璃如玻璃纖維和泡沫玻璃等。

玻璃工業發展簡史及我國玻璃工業的發展

人類製造玻璃的歷史已有5000餘年。最初在古埃及與美索不達米亞創造了玻璃製品。

公元前1560—1350年，埃及人已能利用鐵棒將粘度很大的玻璃液塑造或壓制為珠子、花瓶、器皿、杯子等。

公元前一世紀玻璃制造术从埃及傳入意大利，而公元一世紀下半叶玻璃作坊在羅馬奠定了基础。羅馬很快的变成了玻璃制造的中心，这个时期称为玻璃黄金时代的第一期。

在这个时期羅馬人发明了鉄管吹制玻璃。这个天才的創举在玻璃制造上起了很大的作用；直到現在为止，制造空心玻璃制品的基本原理就是根据它而发展起来的。同时，羅馬人用石头砌成熔窑，可得高温，因此玻璃制造技术大为提高。不过此时的玻璃制品大都是奢侈品，还不会造窗玻璃和鏡玻璃。

后来玻璃制造在威尼斯迅速发展起来。十三世紀威尼斯的玻璃制作技艺达到高度的发展，不仅有玻璃的熔化，而且鏡子的制造和水晶玻璃的磨琢也有突出的进步。这个时期称为玻璃黄金时代的第二期。

1291年玻璃制造业又移向穆兰諾島。此时制造技术又有提高，且制品价格很高，几乎数倍于黄金。島上的玻璃工匠有特权，可得貴族称号，但是不許他們离开困境，洩露技术秘密者处以死刑。

十七世紀在欧洲一些国家中出現了玻璃工厂。这时英人托魯爱尔所設計的熔炉已被采用；它是用煤炭来代替木柴作为燃料，因此炉温就得到了显著的提高。

十八世紀瑞士人狄宁尔作了光学玻璃生产方面的研究。

十九世紀玻璃制造术有了很大的改进，法人罗宾尼設計了玻璃机械吹管，从此人工吹制玻璃的方法可用机械方法来代替。

德人西門子創造了有蓄热室的熔炉，并采用气体作为燃料。俄国学者楚古諾夫首先倡議把配合料压成料块来加料。

二十世紀初期，英国技师奥文斯发明第一部自动瓶罐成型机，从此空心玻璃制品就可以用整套复杂的机器来生产了。可惜由于資本主义制度下，这个发明的专利被欧洲制瓶业联合会所收买，他們沒有把它投入生产，其目的是为了占有这个专利而使別人不能利用。瓶子照旧用人工吹制，产量仍感不足。为了满足資本家的最高利潤，售价依然很高。

随后，二十世紀初，比利时人弗克創制了垂直引上平板玻璃的机械化生产方法，这种方法一直到现在还是玻璃工厂普遍采用的方法。近年来，在生产平板玻璃的机械化方法中又出現了水平拉制及无罐引上等先进方法。

关于玻璃科学的发展，俄国学者居于领导地位。天才的俄国学者罗蒙諾索夫第一个开始了玻璃的研究工作，他全面地研究了各种矿物着色剂对玻璃的影响、熔制的特殊性及其熔好的玻璃的性质，从而制造了各种顏色玻璃。在他的一生中对玻璃研究方面做了近四千次有系統的实验。

偉大的俄国化学家門捷列夫对玻璃概念的建立有特別大的貢獻。他发展了当时非常新穎的观点来說明玻璃的化学和物理性质、結晶原因和在玻璃熔制时个别組分的作用。現代的玻璃結構概念，在相当大的程度上还是以他提出的原理为基础的。

我国玻璃工业也有很悠久的历史。陶瓷中的釉以及聞名世界的景泰兰都是玻璃的重要应用。根据考古工作所得的資料，中国在战国时代就有了玻璃制造业。

清乾隆时曾由德国购入机器在山东博山設立玻璃工厂，这是我国最早的玻璃工厂。第一次世界大战后，1922年比利时資本家为了掠夺我国資源，在秦皇島建了第一座大型机制窗玻璃厂。

1925年日本帝国主义在大連建立了一座用魯伯氏法生产的窗玻璃工厂。約十年后改为

用有槽垂直引上法生产窗玻璃。

1940年又有沈阳玻璃厂的建立。1947年筹建上海耀华玻璃厂。

尽管解放前建立了这些工厂，但产量很低，质量很差。解放后，由于党的正确领导，苏联的无私援助以及劳动人民的发挥了革命干劲和智慧，使得我国玻璃工业的落后面貌很快得到改变，在短短的十年内取得了辉煌成就。

解放前，我国光学玻璃仪器是完全进口的，但现在已掌握了某些光学玻璃的生产技术，在光学玻璃的基础理论方面也进行了不少的工作。

特种玻璃方面也进行过不少研究，并已进行了某些种玻璃的生产。

玻璃纤维也得到了很大的发展。

平板玻璃无论从产量及质量上看都比解放前大为提高，有的技术指标已经达到甚至超过国际水平。

其它如磨光玻璃、钢化玻璃、夹层玻璃、管玻璃等，都已先后试制成功并投入生产。

最后值得指出，由于有党的正确领导，有社会主义建设总路线和一整套两条腿走路的方针，我国玻璃工业必将随着技术革命运动的深入开展而有更大的发展。

第一篇 玻璃的物理化学

第一章 物质的玻璃态与玻璃结构

第一节 物质的玻璃体状态

凡由熔融物过冷所得，并因粘度逐渐增加而具有固体机械性质的无定形物体，不管其化学成分及硬化温度范围如何，均叫做玻璃，而且由液态变为玻璃态的过程应当是可逆的。玻璃的这一普通定义，包含了任一玻璃态系统所固有的最为代表性的性质。

由于玻璃态物质在从液态的冷却过程中粘度急速增大，分子间不间歇和无规则的运动就受到了阻碍而减慢，最后分子完全失去运动可能性，但这时分子间的排列仍然是不规则的，因而便构成了玻璃各方向的均一结构，并使它具有各向同性的特征。结构的均一性使玻璃没有双折射现象存在。

一般的晶体在由液体变为固体时，常在系统内出现新相，而玻璃态物质固化时并不出现新相，这是二者的区别。正因为如此，对玻璃态物质来说，在一般情况下都可在“物理性质——温度”曲线上看到连续的变化。

由于液体冷却成玻璃体时并不象结晶物质那样放出结晶热，所以，在其他条件一定时，玻璃状态与同一物质的晶体状态比较，玻璃状态含有较多的内能储量，因此，可以说，玻璃态是处于介稳状态的物质。然而由于玻璃的粘度极大，所以，在常温下，玻璃转为晶体的过程实际上是不可能的，即玻璃在常温下能够永远存在下去。

总括起来说，玻璃态物质的特性是：一、没有完整的晶体构造，分子排列不象晶体那样有规则；二、冷却与加热时的曲线是平滑的，不象晶体那样有折点出现，也就是说玻璃没有象晶体一样严格的熔点，而仅有软化范围；三、具有各向同性的性质，即各种物理性质与其测定的方向无关；四、处于介稳状态，即是比同一物质的结晶状态具有较大的内能储量。

第二节 玻璃的结构

天才的俄国化学家 Д.И. 门捷列夫很早就论证和奠定了玻璃是一个高粘度的复杂熔融物系统。那时，对于玻璃构造最初和最简单的概念是把它看作过冷状态的液体，玻璃的性质随着温度的变化连续的变化着，直到接近其结晶温度才发生变化。

往后，由于玻璃态学说的发展而得出了下面的结论：“玻璃的性质不但与组成有关，而且在很大程度上和玻璃的结构有着密切的关系”。事实上，证明了玻璃不是一个单纯的无定形体，也即其质点的排列并不是没有丝毫规律性的。

玻璃结构的改变可以使其性质发生极为深刻的变化。玻璃的急冷不但引起机械应力，而且在内部结构中产生了变化。因此在一定的程度上可以不改变化学组成而只改变玻璃结构来控制玻璃的性质。例如，可采用不同热处理的方法来改变光学玻璃的折光系数。由此可见，研究玻璃结构可以帮助我们更好地有意识地生产上控制玻璃的性质。

由于各国学者数十年来的研究，玻璃结构的秘密愈来愈多地被人们揭露。直至目前为止，虽已获不少成就，但总的说仍处于定性阶段。按照现代的观点来看，认为在玻璃中含有一定量的微晶，然而关于它们的数量、大小及组成的详细资料还不知道。因而，当前最重要的任务是在于确定玻璃中结构组成单位数量的方法。因为这样，才能控制玻璃的结构，也就是控制它的性质，从而为工艺生产服务。

有关玻璃结构的研究早在十九世纪已开始进行。但由于玻璃中有规则排列的原子、分子或离子与金属、合金比起来是极少的，所以使玻璃结构的研究遭到困难。同时，因当时实验方法的落后，还不可能建立比较完善的玻璃结构理论和学说。下面将简述三个在目前最有影响的学说。

一、过冷液体学说

这是德国化学家塔曼 (Tammann) 所创立的。这个学说的基础在于把玻璃看成完全和几乎不具有一般真正固体 (结晶体) 所具有的结晶特征。他认为玻璃的机械性质和固体的机械性质之所以相似，那是因为玻璃在急冷时产生了巨大的粘度之故。

塔曼认为一般玻璃形成的原因在于晶体长大的速度落后于液体冷却时新结晶中心产生的速度。塔曼还认为玻璃的物理化学性质应随温度不断变化，而无什么突变点。但是这些结论和实际上所观察到的现象不相符合；实验证明了玻璃的物理性质并不完全随温度均匀地变化。

上述理论的最大缺点在于没有把分子或分子聚合体的结构和玻璃性质联系起来。大量的事实也说明玻璃性质随温度变化而产生明显的不均匀转变。因此塔曼学说虽然在某种程度上指出了玻璃态和液态之间的相似处，但毕竟还是很不完满的，现在已基本上为下列两种理论所取代了。

二、微晶结构学说

这个学说为苏联 A. A. 列别捷夫 (Лебедев) 院士于 1921 年所创立。A. A. 列别捷夫曾研究了玻璃折射率与温度变化的关系。他确定玻璃折射率最初随温度上升而增加，而后在 500—600°C 时发现其剧烈减小，如图 1-1 所示。

从图可看出，在曲线 ac 范围加热和冷却试样，都会得到相同数值的折射率，这样，折射率的增长纯粹是温度的可逆效应，而与玻璃结构变化无关。但若将试样加热到曲线 bc 段所相适应的温度，并在此温度持续，然后冷却，则试样折射率数值急剧地变化，不再是温度的可逆效应了。A. A. 列别捷夫认为，这种现象说明了玻璃在 520—600°C 范围内热处理时发生了结构的变化。

A. A. 列别捷夫还进行了硅酸盐玻璃试验，发现在 $\alpha - \beta$ 型石英转变温度 (570°C) 下

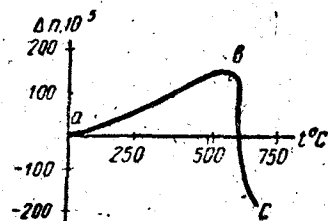


图 1-1 玻璃折射率与温度的关系

产生了上述的变化。于是他假定这种变化与硅酸盐玻璃内可能存在石英结晶的 $\alpha-\beta$ 变体有关。因此他认为在玻璃结构中存在微晶体，其形式之一即为微晶石英。

在进一步发展微晶学说的初步概念后，可以把玻璃看成由不同硅酸盐和二氧化硅生成的微晶体所构成。它们的化学性质由玻璃成分决定。这些微晶体可能是固定的化合物，也可能是固态溶液。它们的性质应与形成玻璃的相图有关。在此必须指出：这些结晶不是单纯的具有正常晶格的结晶，实际上应把它看作是极度变形的但在一定程度上又反映出相应晶格的特征的结构组织。

还必需说明，只有在微晶体的中央部分才有最大的规律性。它们在这里完全象结晶，而随着向外围过渡时，晶格变形程度大为增加，微晶体形成坚固的骨架，为与正常微小晶体相区别则称它为晶子，晶子间为无定形的硅酸盐过冷溶液所充满着。

三 网状结构学说

1932年柴哈里阿生(Zachariasen)创立了玻璃连续网状结构学说。他认为，玻璃结晶也和晶体结构一样有向各方向发展的网形，即是一个连续网状体。离子、原子或原子团分布在网状体的节点上。但是玻璃结构网和规则的结晶网不同，它是很不规则的。虽然结构单位是玻璃结构网的基础，所有网由此单位重复而成，可是其中不象结晶网由单位晶胞经多次重复而形成的结晶体那样显现出固有的规律性。所以玻璃是一个不规则的网状体。

例如，石英玻璃也象结晶石英一样，是由 SiO_4 四面体构成。在结晶石英的晶格中，每一四面体相对于其他四面体都是有规律地排列着。但是在石英玻璃的结构网中，即使是最邻近的四面体在彼此方向上已有较小的不规则性，距离远的四面体则是任意排列着，结晶网和玻璃态网的平面投影图示于图1-2。

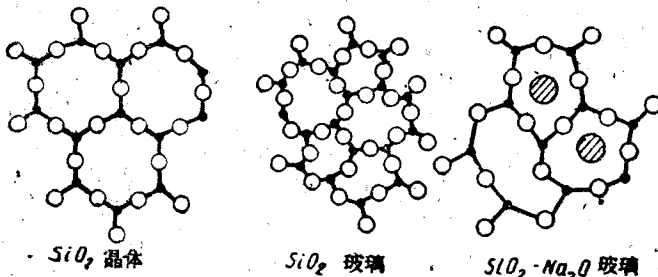


图 1-2 结晶二氧化硅和玻璃态二氧化硅以及钠硅酸盐玻璃的结构网的平面投影图

上面简要的叙述了三种不同的玻璃结构学说。象前面所指出的那样，过冷液体学说只能指出玻璃的结构在一定的程度上和液体相似，但是根本没有将玻璃结构和玻璃性质联系起来。因此它不能解释玻璃在加热时产生性质不均匀改变的现象。

网状结构学说认为玻璃是一个不规则的均一网状结构。

但它不能说明玻璃态系统的许多特点，例如Н.Н.瓦连科夫(Валенков)和E.A.波拉依-柯希茨(Порай-кошиц)发现钠硅酸盐玻璃由两种结构组成——玻璃态二氧化硅结构和硅酸钠结构，这显然与主张所有玻璃的结构都为完全均一的不规则网状结构的学说相矛盾。

微晶结构学说较之网状结构学说则能更准确地更详尽地叙述出玻璃的结构。按照微晶学说的基本原理，许多复杂的玻璃态系统的结构都应当有微多相体的特性。这为许多事实所证明。例如，硼硅酸盐玻璃被盐酸处理时发现几乎全部氧化钠和硼酐被溶解出而成超微

多孔性玻璃。这时，样品的外观、形状均未改变。这种玻璃具有极大的吸附力。上述事实证明玻璃在被酸处理时，硅氧骨架基本上未遭受结构上的变化，这说明玻璃是由单独的结构单位——二氧化硅和硼酸钠所组成。

尽管在研究玻璃结构方面，取得了一定的成绩，但还不能认为，关于玻璃结构的问题在现在已经完全解决，目前研究玻璃结构的重要问题在于确定玻璃中结构单位的大小和性质以及全面研究玻璃态系统及液体体系的各种性质。

第二章 玻璃液的性质

第一节 玻璃的粘度

流体的一部分对于另一部分发生相对位移时，另一部分对前一部分即将产生内摩擦力阻止它们相对位移，因而就表现出流体的粘滞性。

由实验知道：内摩擦力 f 是与两层流体（在此即指玻璃液）间的速度差 Δv 成正比，两层间距离 Δx 成反比，且与接触面积 S 成正比：

$$f = \eta \frac{S \Delta v}{\Delta x} \quad (1)$$

式中 η 为一比例常数，称为粘度系数，简称粘度。它在数值上相当于 $\Delta x=1$ ， $\Delta v=1$ ， $S=1$ 时的内摩擦力，它的大小决定于物质（在此即指玻璃液）的本性及温度。

在克—厘米—秒制中， f 用达因、 Δx 用厘米、 Δv 用厘米/秒、 S 用平方厘米表示，则粘度 η 的单位为达因·秒/厘米² 或克/厘米·秒。

把 1 克/厘米·秒称为泊，把 1/100 泊称为厘泊，1/1000 泊称为毫泊。

粘度的倒数称为流度（或称流动度），其单位为 1/泊或 1/厘泊。设以 ϕ 表示流动度，则：

$$\phi = \frac{1}{\eta} \quad (2)$$

粘度是玻璃液最重要的物理性质之一。对于玻璃及玻璃制品的生产，其粘度决定整个工艺过程的制度。

在研究中，有时使用比粘度。比粘度是指在 4°C 时该液体或熔体的粘度与水的粘度之比。也有用“运动粘度”的概念，即将粘度除以液体或熔体在相应温度时的密度 $\left(\frac{\eta_t}{d_t}\right)$ 。

玻璃的粘度值在相当大的范围内随温度而变动。例如在 1450—1500°C 时其值为 10² 泊，而在室温时为 10¹⁵ 泊。

粘度随温度而发生的改变，是没有规律的。当玻璃体从 1400°C 冷却到 1000°C 时，粘度增加得比较慢；若温度继续降低，粘度曲线就急骤上升，即粘度增加得较快。图 2-1 清楚的表示出了玻璃粘度随温度变化的情形。图中 I 和 II 分别代表两种组成不同的玻璃，它们的具体成分以及对应某些粘度时的温度值列于表 1 中。

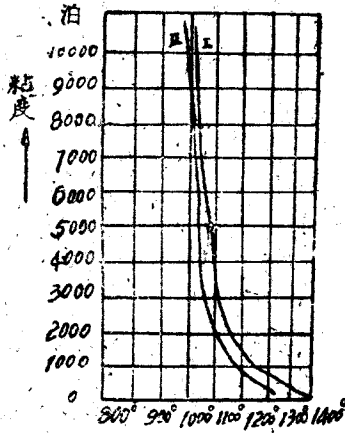


图 2-1 玻璃粘度与温度的关系

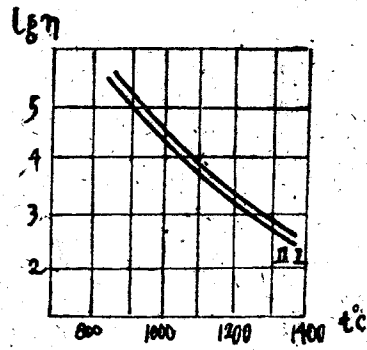


图 2-2 玻璃的粘度与温度的关系的对数曲线

表 I 玻璃粘度与温度的关系

玻 璃 号 数	化 学 成 分 %					温 度			
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	η=316	η=10 ³	η=10 ⁴	η=10 ⁶
I	79	14	6	0	1	1394	1263	1065	933
II	73	16	8	3	0	1284	1157	992	880

粘度与温度的关系，常用座标轴 $\lg \eta - t$ (或 $\frac{1}{T}$) 表示。因粘度随温度变化的泊值很大，因此表示粘度与温度关系的这种图解法不能在广泛的温度范围内使用。为了消除这种限制，故采用对数比例来作粘度与温度的关系，如图2-2。

对于粘度与温度关系可用弗林凯尔(Френкель)公式表示。

$$\eta = A e^{\frac{B}{T}} \quad (3)$$

式中 T —— 绝对温度；
 A 和 B —— 与物质化学性质有关的常数；
 e —— 自然对数的底。

Я. Н. 弗林凯尔公式仅对于非聚合液体的粘度或在研究范围内聚合程度不改变的液体的粘度是正确的。对玻璃来说，在最高温度(图2-3之 ab 部分)或最低温度 (bc 部分) 时可以应用这个公式。因为在最高温度下玻璃熔融物中没有聚合作用或者聚合作用是很小的。在低温时玻璃聚合已经完成，在进一步降低温度时聚合程度就固定了。

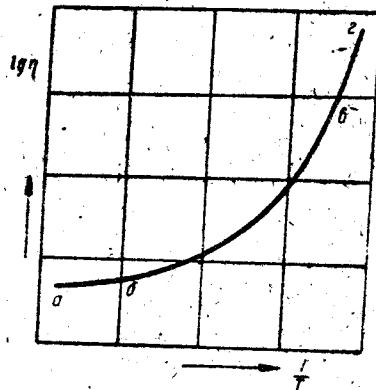


图 2-3 $\lg \eta - \frac{1}{T}$ 在宽广温度范围内的变化曲线

ab —— 最高温度线段；
 bc —— 退火温度线段和最低温度线段

常数 B 与液体质点运动时从一个暂时平衡位置移动到邻近位置所需的能量——粘流活化能——成正比，亦即 B 值随粘流活化能的改变而成比例的变化。因此在最高温度和最低温度时，由于熔融玻

璃的聚合程度已經固定，致使粘流活化能亦固定，故 B 值为常数。而在最高和最低溫度範圍之間，玻璃熔融物的結構發生改變，結構鍵強度亦隨着改變，这样就引起了粘流活化能的改變，也就改變了公式中的 B 值。在這種情況下 B 值是溫度的函數。

假設 B 和 T 的函數關係為：
$$B = \frac{b}{T}$$

也就是認為活化能與結構鍵的強度成正比，而結構鍵與溫度成反比，則式(3)可改變為：

$$\eta = Ae^{\frac{b}{T^2}}$$

或
$$\lg \eta = \alpha + \frac{b'}{T^2} \quad (4)$$

假設 B 和 T 的函數關係為： $B = \frac{\alpha T}{T - T_0}$ ，式中 α 和 T_0 為常數，則式(3)改為：

$$\lg \eta = a'' + \frac{b''}{T - T_0} \quad (5)$$

式中 a'' 、 b'' 、 T_0 ——常數。

假設 B 和 T 的函數關係為： $B = \alpha e^{\frac{\beta}{T}}$ ，式中 α 和 β 為常數，則式(3)改為：

$$\lg \eta = a''' + \frac{b''' + e^{\frac{\beta}{T}}}{T} \quad (6)$$

式中 a''' 、 b''' 和 β ——常數。

用式(6)計算玻璃的粘度隨溫度的變化值是比較正確的。

M. B. 奧霍琴(ОХОТИН)也曾提供了玻璃粘度與溫度關係的公式：

$$\lg \eta = M + \frac{N}{T^n} \quad (7)$$

式中 M 、 N 和 n ——常數， n 值接近於 2。

按(7)式計算出的結果亦近似正確。

以上各式均為半經驗公式，各項常數均與玻璃的組成有關。

玻璃的粘度除受溫度影響外與其化學組成亦有密切關係。各氧化物會改變粘度的絕對值及它的溫度進程。各氧化物對玻璃粘度的影響不僅決定於這種氧化物的性質，同時也決定於其引入量和玻璃的最初組成。在玻璃的各種物理化學性質中粘度與其化學組成的關係是最複雜的，它並不遵守加和規則。故各種氧化物對玻璃粘度的影響只可以定性的表示出來。

使玻璃粘度值增大的氧化物有：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鋯；而使粘度降低的氧化物有：氧化鈉、氧化鉀、氧化鋰、氧化鉛、氧化鋇、氧化鋅。特別在高溫時氧化鋅能使玻璃粘度降低。氧化鎂則使玻璃粘度提高，但比氧化鋁所引起的增大值要小得多。硼酸酐在高溫時可使玻璃粘度大為降低，在低溫時引入 B_2O_3 在 15% 以下可使玻璃的粘度提高，只有在進一步增加 B_2O_3 含量時才可使粘度降低。

在低溫時氧化鈣可使玻璃粘度提高；在高溫時如果加入少量的氧化鈣(8—10% 以下)可使玻璃粘度降低，但若進一步增加其含量却使玻璃粘度增大。用 MgO 代替 CaO ，高

溫时玻璃的粘度是增大的。

玻璃的粘度对生产的影响很大，在熔化和成型过程中，粘度决定整个工艺制度。例如在澄清期間玻璃粘度在100泊左右，这时玻璃中直径为1毫米的气泡上升速度为每分钟1厘米左右；人工取出玻璃时其粘度应不低于1000泊；在压制或弯曲玻璃时其粘度不得超过 4×10^8 泊；玻璃可能在 10^9 泊时燒結；在退火溫度下玻璃粘度大約等于 10^{13} 泊(見表2)。

表 2 由玻璃粘度所决定的玻璃特性溫度

名 称	相应的粘度	溫 度		
		高 溫	低 溫	常 溫
澄 清	10^2	1550	1000	1200—1400
成型开始	10^3	1350	850	1000—1100
变 形	4×10^8	900	650	700—800
燒 結	10^9	750	450	550—650
退 火	10^{13}	650	400	580—600

在玻璃制品成型时，在其操作溫度範圍內应有一定的粘度值。如图2-4，表示a、b、c三种玻璃的粘度对数变化曲线；对玻璃a來說 t_1-t_2 相当于操作粘度之溫度范围； t_2-t_3 ， t_3-t_4 分别表示玻璃b、c的操作粘度之溫度范围。相当于玻璃a的操作粘度的溫度范围較小，并处于較低的溫度，因而玻璃是短性的，玻璃c就是长性的，玻璃b处于二者之間。

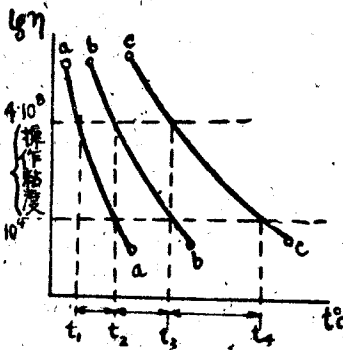


图 2-4 組成不同的各种玻璃的粘度

生产的玻璃必須决定其粘度，在生产上，主要是控制熔融玻璃的粘度和退火溫度範圍內的粘度。

各种玻璃的粘度性质随着溫度而变化，还应该考虑到時間因素。往往两种玻璃，它們的粘度随溫度的变化是相同的，但在成型时其中一种玻璃是短性，另一种玻璃是长性。因此玻璃向周圍介质中的傳热速度是一个重要的因素；冷却較快的玻璃也是短性的，冷却較慢的玻璃是长性的。

随着成型的方法不同，对玻璃的粘度随溫度变化要求亦不同；人工成型要求短性玻璃，而机械成型要求长性玻璃，成型复杂制品要求长性玻璃，成型简单制品要求短性玻璃。

为了能很好控制玻璃的生产工艺过程，故对所

一、熔融玻璃粘度的測定方法

图2-5为苏联国立光学研究所粘度計的装置图，用以測定熔融玻璃的粘度。将坩埚A固定于炉內，在这个坩埚A中将玻璃試样熔融。在熔融玻璃中沉入一个白金小球B（直径15—16毫米），小球同鉤絲C相連，进而同陶瓷筒D、鋼棒K和鋼絲E相連。吊掛鋼絲E的上部固定在插于套筒G內的黃銅杆F上。吊掛用掣子H固定。黃銅杆F的套筒G用支架

1 和 1' 固定在上带有刻度的黄铜分度盘 L 上。在一个支架上装着有小电珠的发光器 S 。发光器把光束投在固定于吊挂轴心小镜 O 上；小镜将灯泡光线形象投在确定光线形象的分度盘的刻度上。分度盘及同它固定連結在一起的套筒 G 用同步电动机（图上没有表示出来）带动作均匀转动。分度盘的转动速度为 10 转/分。

如测量粘度要算出分度盘 L 上的反射光位，第一次是在粘度计吊挂杆不动时，第二次是在吊挂杆转动时。在第二种情况下在吊挂杆转动时沉入粘介质的球要受到制动，而使吊挂丝扭转一个角度，这时扭丝的扭力克服小球所受的粘着力。从这时开始吊挂丝 E 上部的转动速度和球的转动速度一致。根据吊挂杆不动和转动时测量出刻度盘上反射光位读数的差数，确定吊挂丝的扭转角度。很明显，扭转角度的大小将与液体粘度成正比例。

如测定绝对粘度，要预先将仪器标定。为了进行仪器的标定，要采用在一定条件下具有一定粘度的液体或熔融体。例如，硼酸酐或 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2$ 系统玻璃熔体，它们的粘度都已仔细测定出来了。标定结果要表示出挂丝扭转角度同粘度的关系。

除苏联国立光学研究所粘度计外，沃拉罗维奇—鲍特文金粘度计用得也很普遍。利用这一仪器时，往受试熔体中沉下具有小球或圆柱形状的杆端。杆伸出炉外装在滚珠轴承中。向杆施加旋转力 P ，并测量杆所得到的角速度 ω 。角速度的数值将与熔体粘度 η 成反比例：

$$\omega = K \frac{P}{\eta}$$

式中 K ——粘度计的常数，其数值可用试验方法求出来，为此要将粘度计进行标定，然后根据角速度 ω 测定玻璃粘度。

二、退火温度范围内的玻璃粘度的测定法

在退火温度范围内的玻璃粘度（ 10^9 和 10^{16} 泊）一般按受试玻璃制成的丝的拉伸速度来测定。为此将受试玻璃做成的丝吊在加热到所需温度的炉中，使丝上端固定不动，而下端加上一定的荷重，结果使丝开始拉伸。可以发现，丝的伸长是由弹性伸长（图 2-6 曲线上的 OB 段）、迟缓弹性伸长（曲线上的 BC 段）和粘滞过程的均匀伸长（图 2-6 上的 cd 段）所合成。

为计算粘度，必须测定在粘滞过程区域内（图 2-6 上的 cd 段）伸长的平均速度 $\frac{\Delta l}{\Delta \tau}$ ，粘度可按下式计算：

$$\eta = \frac{Plg}{3\pi r^2 \frac{\Delta l}{\Delta \tau}}$$

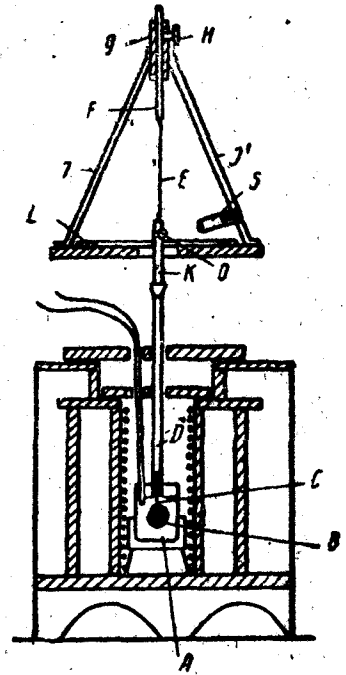


图 2-5 苏联国立光学研究所粘度计示意图

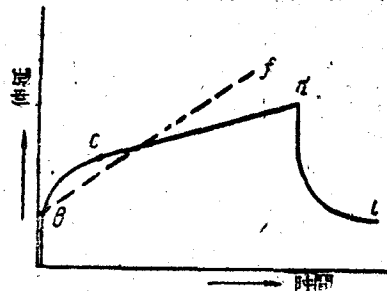


图 2-6 玻璃丝在固定的张力作用下在每个时期内等温伸长的图解